Ueber das Phtaleïn des Brenzkatechins.

Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phloroglucin und Resorcin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

Hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Ernst Kochendoerfer
aus Michelbach a. L.

München 1889.
Buchdruckerei von M. Ernst.

Ueber das Phtaleïn des Brenzkatechins.

Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phloroglucin und Resorcin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

Hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Ernst Kochendoerfer
aus Michelbach a. L.

München 1889.
Buchdruckerei von M. Ernst

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0012

Meinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. von Baeyer, auf dessen Anregung und unter dessen gütiger Anleitung die vorliegenden Arbeiten entstanden, für die freundliche Unterstützung mit Rath und That, welche er mir zu Theil werden liess, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Ueber das Phtaleïn des Brenzkatechins.

Einleitung.

Unter den von Professor v. Baeyer im Jahre 1871 entdeckten Verbindungen, welche durch Condensation von Phenolen mit mehrbasischen Säuren entstehen, sind die Phtaleïne d. h. die Condensationsprodukte von Phtalsäureanhydrid mit Phenolen entschieden die wichtigsten, zumal auch manche derselben technisch wichtige Farbstoffe darstellen.

Seit dieser Entdeckung sind zahlreiche Phtaleïne theils von v. Baeyer selbst, theils von dessen Schülern dargestellt und ausführlich untersucht worden.

Auffallender Weise ist jedoch über das Phtaleïn des Brenzkatechins bisher nichts bekannt, als eine ganz kurze Notiz von Professor v. Baeyer[1]), welche lautet: „Erhitzt man Brenzkatechin mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure, so bekommt man auf Wasserzusatz eine grünliche Flüssigkeit, die mit Kali eine schnell verschwindende blaue Färbung zeigt. Diese noch nicht näher untersuchte Substanz scheint daher dem Blauholz ähnlich zu sein."

Es war daher von Interesse, das Phtaleïn des Brenzkatechins darzustellen und dessen Eigenschaften näher zu studieren, zumal auch das nächst höhere Phenol der Ortho-Reihe nämlich die Pyrogallussäure ein Phta-

1) Berichte d. d. chem. Ges. IV. 663.

leïn liefert, welches mit dem Hämateïn, dem Farbstoff des Rothholzes, die grösste Aehnlichkeit hat.

Ich habe es daher auf Veranlassung von Herrn Professor v. Baeyer unternommen, diese Lücke in der Geschichte der Phtaleïne auszufüllen.

Herrn Dr. Spiegel, dessen Güte ich einen grösseren Posten Brenzkatechin verdanke, sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank.

Zum Voraus muss ich bemerken, dass es mir nicht gelang, das Brenzkatechinphtaleïn in reinem krystallisirten Zustande zu erhalten, was jedenfalls durch die eigenthümliche Constitution desselben, welche von der der übrigen Phtaleïne mit zweiwerthigen Phenolen etwas abweicht, bedingt wird.

Der Uebersicht halber sollen hier die wichtigsten, der bis jetzt dargestellten Phtaleïne kurz aufgeführt werden.

I. Phtaleïne einwerthiger Phenole.

Phenolphtaleïn,
Orthokresolphtaleïn,
Parakresolphtaleïn,
α-Naphtolphtaleïn.

II. Phtaleïne zweiwerthiger Phenole.

(Brenzkatechinphtaleïn)
Resorcinphtaleïn (Fluoresceïn),
Diresorcinphtaleïn,
Orcinphtaleïn,
Kresorcinphtaleïn 1. 2. 4. CH_3 in 1.

III. Phtaleïne dreiwerthiger Phenole.

Phloroglucinphtaleïn,
Pyrogallolphtaleïn (Galleïn).

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich ist, sind die Phtaleïne beinahe sämmtlicher Phenole dargestellt.

Das Verdienst, die Constitution der Phtaleïne aufgeklärt zu haben, gebührt ebenfalls Herrn Professor v. Baeyer.

Als v. Baeyer und Hessert[1]) bei ihren Untersuchungen über den Phtalsäurealdehyd gezeigt hatten, dass dieser Körper gar kein Aldehyd ist, sondern das innere Anhydrid einer Benzolalkoholsäure darstellt, welchem daher folgende Formel zukommt,

$$C_6H_4\begin{matrix}-CH_2\\-C=O\end{matrix}>O$$

lag der Gedanke nahe, dass sich die Phtaleïne von diesem Körper in der Weise ableiten, dass die beiden Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe durch Phenolreste ersetzt würden, womit auch die sämmtlichen Reaktionen in gutem Einklang standen.

Professor v. Baeyer stellte nun Versuche an, diesen Zusammenhang experimentell nachzuweisen, was ihm auch in der schönsten Weise gelungen ist. Er ging von dem zuerst von Friedel und Crafts[2]) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Benzol und Phtalylchlorür erhaltenen Phtalophenon aus, welchem die genannten Chemiker der damaligen Anschauung nach folgende Formel beilegten:

$$C_6H_4\begin{matrix}-CO-C_6H_5\\-CO-C_6H_5\end{matrix}$$

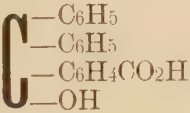
Professor v. Baeyer zeigte nun zunächst, dass das Phtalophenon als Diphenylphtalid aufzufassen ist, und ihm daher folgende Constitutionsformel zukommt:

$$C_6H_4\begin{matrix}-C(C_6H_5)_2\\-C=O\end{matrix}>O$$

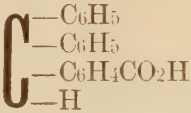
1) Ber. d. d. chem. Ges. X, 1445, XI. 237.

2) Compt. rend. 1877.

Durch alkoholisches Kali entsteht nemlich daraus durch Wasseraufnahme die Orthocarbonsäure des Triphenylcarbinols,

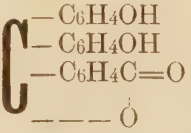


welche jedoch nicht isolirt werden konnte, da sie, in Freiheit gesetzt, sofort wieder unter Anhydridbildung in Diphenylphtalid übergeht. Kocht man aber die alkalische Lösung mit Zinkstaub, so entsteht die beständige Orthocarbonsäure des Triphenylmethans,



welch letztere beim Erhitzen mit Barythydrat in Kohlensäure und Triphenylmethan zerfällt.

Durch diese Reaktionen war die Constitution des Diphenylphtalids und damit auch der Phtaleïne in endgiltiger Weise entschieden, indem es gelang, das Diphenylphtalid nacheinander in Dinitro-, Diamido- und Dioxydiphenylphtalid überzuführen, welch letzteres sich mit dem Phenolphtaleïn als identisch erwies. Dadurch war bewiesen, dass dem Phenolphtaleïn folgende Constitutionsformel zukommt:



Was die Stellung der Hydroxyle gegenüber dem Kohlenstoff des Methans betrifft, so ist dieselbe beim Phenolphtaleïn ebenfalls sicher festgestellt. Beim Schmelzen mit Kali entsteht nemlich Benzoësäure und Para-Dioxybenzophenon, wodurch bewiesen ist, dass

der Methankohlenstoff zu den Hydroxylgruppen die Parastellung einnimmt.

Die Reaktion bei der Darstellung der Phtaleïne mit zweiwerthigen Phenolen, verläuft, soweit sie bisher studirt waren, etwas anders als beim Phenolphtaleïn, indem die eigentlichen Phtaleïne gar nicht gebildet werden, sondern direkt partielle Anhydride derselben.

Auffallenderweise verhält sich das von mir dargestellte Phtaleïn des Brenzkatechins in dieser Beziehung anders als das seiner Isomeren des Resorcins und Hydrochinons.

Bei ersterem tritt nämlich keine Anhydridbildung zwischen den vier Hydroxylgruppen ein, wie ich durch Darstellung eines Tetrabenzoyläthers nachgewiesen habe. Dieser Mangel einer Anhydridbildung ist jedenfalls auch die Ursache, wesshalb dieses Phtaleïn nicht krystallisirt.

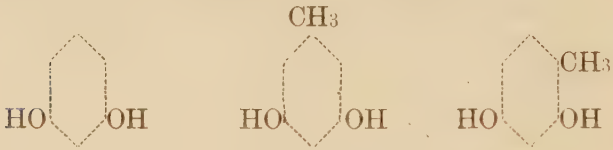
Unterzieht man nun die Frage, unter welchen Bedingungen eine solche Anhydridbildung eintreten kann, einer näheren Betrachtung, so kommt man zu dem Schluss, dass dieselbe ganz von der Stellung des Methankohlenstoffes zu den Hydroxylgruppen abhängig ist.

Seither nahm man ziemlich allgemein an, dass im Fluoresceïn der Methankohlenstoff zu den beiden Hydroxylen in der noch freien Metastellung eingreife, welche Ansicht auch nach den Untersuchungen von Edmund Knecht[1]) viel für sich hat. Knecht gieng nemlich von dem Gedanken aus, dass die Fluorescenzerscheinungen des Resorcinphtaleïns von der noch freien Metastellung im Resorcin abhängig sei, indem er hervorhob, dass das Orcinphtaleïn, in welchem die Methylgruppe gerade die Metastellung zu den bei-

1) Ann. d. Chem. 215. 83.

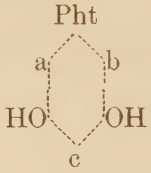
den Hydroxylgruppen einnimmt, keine Fluorescenzerscheinungen zeigt, während das von ihm dargestellte Phtaleïn des Kresorcins, in welchem also die Metastellung noch frei ist, die Fluorescenzreaktion in ebenso vollkommener Weise zeigt, wie das Fluoresceïn selbst.

Vergleicht man nun die Constitution der beiden, der Fluoresceïnbildung fähigen Phenole, mit der des Orcins, das diese Reaktion nicht gibt



Resorcin (giebt die Reaktion) — Orcin (giebt die Reaktion nicht) — Kresorcin (giebt die Reaktion)

so wird man auf den Gedanken geführt, dass der Platz, welcher in den Resorcinen disponibel sein muss, um die Bildung einer Fluorescenz zu gestatten, derjenige sei, welcher zu den beiden Hydroxylgruppen die Metastellung inne hat und weiter drängt sich die Vermuthung auf, dass in allen eigentlichen Fluoresceïnen gerade dieser Platz vom Phtalsäurerest eingenommen würde, so dass diese Körper allgemein durch das Schema



ausgedrückt würden, in welchem Pht. den Phtalsäurerest, a b c aber Wasserstoff oder beliebige indifferente Substituenten bedeuten.

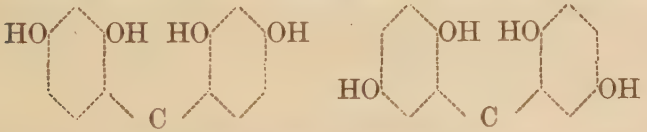
Um diese Hypothese zu begründen, stellte er sich einen Körper dar, in welchem die Stellungen a b c durch Substituenten ersetzt sind. Zu diesem Zwecke ging er von Mesitylen aus und führte dasselbe succe-

sive in Dinitro-, Diamido- und Dioxymesitylen über, welch letzteres er Mesorcin nannte. Es gelang ihm jedoch nicht dasselbe in ein Phtaleïn überzuführen und somit auch nicht, seine Hypothese endgiltig zu erhärten.

Seit Aufstellung dieser Hypothese sind zahlreiche Thatsachen bekannt geworden, besonders auf dem Gebiete der Farbstoffchemie, welche beweisen, dass bei derartigen Condensationen das eingreifende Kohlenstoffatom mit Vorliebe die Para- und wenn diese besetzt ist, die Ortho-Stellung zu der Hydroxylgruppe einnimmt, so dass man dasselbe auch bei den Phtaleïnen voraussetzen dürfte. Diese Ansicht wurde bereits von Richard Meyer und Otto Oppelt[1]) in Bezug auf das Fluoresceïn ausgesprochen.

Ferner hat Claisen[2]) bei der Condensation von Aldehyden mit Phenolen die Beobachtung gemacht, dass eine innere Anhydridbildung nur dann eintritt, wenn der Aldehydrest zu den Hydroxylgruppen in der Orthostellung steht.

Betrachtet man nun die Stellungsverhältnisse beim Resorcin und Hydrochinon nach folgendem Schema

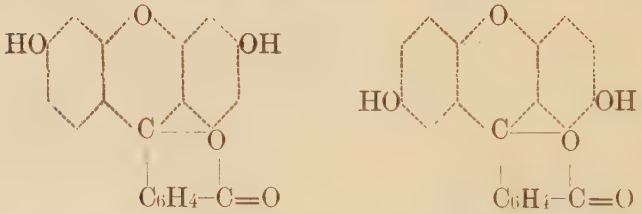


so findet man, dass beim Resorcin eine Parastellung zu einer Hydroxylgruppe frei ist und falls das Kohlenstoffatom in diese Stellung eintritt, zur andern Hydroxylgruppe in der Orthostellung steht. Beim Hydrochinon, in welchem keine Parastellung frei ist, wird das Kohlenstoffatom folglich in die Orthostellung zu einem Hydroxyl eintreten und zum andern daher in der Metastellung stehen. Bedenkt man nun,

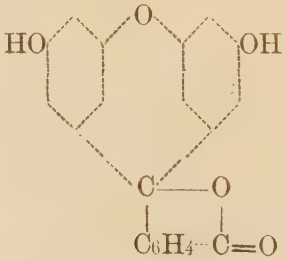
1) Ber. d. d. chem. Ges. XXI, 3376.

2) Ann. Chem. Pharm. 237, 261.

dass sowohl das Phtaleïn des Resorcins, wie das des Hydrochinons, nur in Form ihrer Anhydride beständig oder bekannt sind, so fragt es sich, zwischen welchen beiden Hydroxylgruppen die Anhydridbildung eintritt. Ein Blick auf die obigen Formeln zeigt, dass diese Anhydridbildung wohl nur zwischen den beiden Hydroxylgruppen eintreten kann, welche zu dem eingreifenden Kohlenstoffatom in der Orthostellung stehen, wodurch ein 6 gliederiger Ring entsteht, welcher aus 5 Atomen Kohlenstoff und einem Atom Sauerstoff zusammengesetzt ist. Die Constitution des Fluoresceïns und Hydrochinonphtaleïns ist demnach folgende:



Wäre die Hypothese von Knecht richtig, so müsste bei der Anhydridbildung im Fluoresceïn ein 8 gliederiger Ring entstehen, welcher aus 7 Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom zusammengesetzt ist, wie folgendes Schema veranschaulicht:

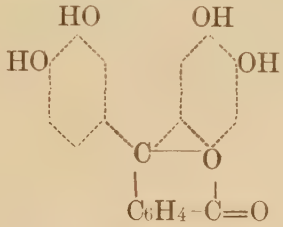


Die Erfahrung lehrt aber, dass derartige Ringe nur wenig beständig sind.

Nachdem vorher Gesagten ist es sofort klar, wa-

rum beim Brenzkatechinphtaleïn keine Anhydridbildung eintreten kann, da hier das eingreifende Kohlenstoffatom zu dem einen Hydroxyl in der Para- zu dem andern dagegen in der Meta-Stellung steht, wodurch ein achtgliedriger Ring entstehen müsste, wenn Anhydridbildung erfolgen würde.

Dem Brenzkatechinphtaleïn kommt deshalb folgende Constitutionsformel zu:

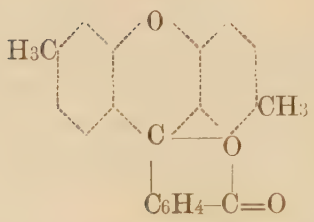


Aus den oben angeführten Gründen geht hervor, dass das eingreifende Kohlenstoffatom des Phtalsäurerestes stets die Para- oder wenn diese besetzt die Ortho-Stellung zu einem Hydroxyl einnimmt, ferner dass Anhydridbildung nur dann eintritt, wenn zwei Hydroxylgruppen zu dem eingreifenden Kohlenstoff in der Orthostellung stehen.

Eine weitere Stütze dieser Ansicht bildet das Phtaleïn des Parakresols, von welchem überhaupt nur das Anhydrid bekannt ist.

Der Kohlenstoff muss hier in die Orthostellung zu dem Hydroxyl eintreten, da die Parastellung von der CH_3 Gruppe eingenommen ist, infolge dessen tritt sofort Anhydridbildung ein, wodurch ein sechsgliedriger Ring entsteht, wie aus umstehendem Schema (Seite 16) hervorgeht.

Das Phtaleïn der Pyrogallussäure macht insofern eine Ausnahme von den übrigen Phtaleïnen, als bei demselben ausser der Anhydridbildung noch durch



Parokresolphtaleïn.

Oxydation eine Chinonbildung stattfindet, wie Buchka[1]) nachgewiesen hat. Die Constitution des Galleïns ist jedoch, wie die der Chinone überhaupt, noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

1) Annal. d. Chem. 209. 254.

Experimenteller Theil.

Brenzkatechin vereinigt sich beim Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid nicht zu einem Phtaleïn, es ist dazu die Gegenwart eines Condensationsmittels erforderlich.

Wendet man, wie Professor v. Baeyer es gethan hat, concentrirte Schwefelsäure an, so färbt sich die Masse schon auf dem Wasserbade sofort rosenroth und gibt dann mit Kalilauge eine blaue Lösung. Versucht man indessen die Reaktion weiter zu führen, so färbt sich die Flüssigkeit schmutzig grün und dann braun, indem das gebildete Phtaleïn von der Schwefelsäure wieder zerstört wird.

Aehnlich verläuft der Prozess bei Anwendung von Zinntetrachlorid, welches sonst bei der Darstellung von Phtaleïnen so gute Dienste leistet. Das anfangs ziemlich reichlich gebildete Phtaleïn wird nämlich in diesem Falle bald in ein braunes Harz verwandelt. Als einziges brauchbares Condensationsmittel erwies sich das Chlorzink.

Zur Darstellung des Brenzkatechinphtaleïns verfährt man am besten folgendermassen:

Drei Theile Phtalsäureanhydrid werden mit zwei Theilen Brenzkatechin und drei Theilen Chlorzink im Oelbade während 3 bis 4 Stunden auf 140—150 Grade erhitzt; die braunrothe, nach dem Erkalten harte Schmelze wird in heissem Wasser gelöst und dann filtrirt. Das Filtrat wird so lange mit sehr verdünnter

Natronlauge versetzt, bis die Flüssigkeit sich eben schwach blau färbt, wodurch die überschüssige Phtalsäure gebunden wird.

Hierauf wird die Flüssigkeit mehrere Male mit Aether extrahirt, wobei dann das Phtaleïn nach dem Abdampfen des Aethers als braune schmierige Masse zurückbleibt.

Zur Reinigung wird es in heissem Wasser gelöst, mit wenig Thierkohle ungefähr eine halbe Stunde gekocht, hierauf heiss filtrirt und nach dem Erkalten wieder mit Aether aufgenommen. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt das Phtaleïn als eine gelbe Masse zurück, welches jedoch trotz vieler Versuche nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Das Brenzkatechinphtaleïn löst sich in ätzenden Alkalien mit schöner rein blauer, in kohlensauren Alkalien mit violetter Farbe; die alkalische Lösung ist jedoch an der Luft nicht sehr beständig, indem sie sich bald schmutzig grün, dann braun und schliesslich schwarz färbt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe, und wird beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert abgeschieden, beim Erwärmen dagegen tritt Zersetzung ein. In Alkohol ist es leicht löslich, in kaltem Wasser ziemlich schwer, leicht dagegen in heissem und scheidet sich daraus beim Erkalten in Oeltropfen ab. Versetzt man die alkalische Lösung mit einem Zinksalz, so scheidet sich ein blauer Zinklack ab, der an der Luft bald missfarbig wird.

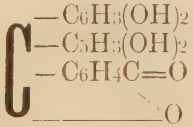
Mit Eisenoxyd und Thonerde gebeizter Kattun färbt sich damit blau bis schwarz, die Farbe ist aber ebenfalls vergänglich, so dass das Phtaleïn als Farbstoff nicht brauchbar ist.

Mit Zinkstaub und Natronlauge behandelt, gibt das Phtaleïn ein Phtalin, welches die dem Phenolphtalin zukommenden Eigenschaften zeigt.

Der Umstand, dass das Phtaleïn des Brenzkatechins das einzige nicht krystallisirbare unter den Phtaleïnen der Dioxybenzole ist, macht es von vorneherein wahrscheinlich, dass dasselbe eine eigenthümliche Constitution besitzt.

Die Untersuchung der Derivate hat nun diese Ansicht auch bestätigt, indem es sich herausstellte, dass die Ester desselben nicht zwei Säuregruppen enthalten, wie die Phtaleïne des Resorcins und Hydrochinons, sondern vier, woraus hervorgeht, dass an diesem Phtaleïn, keine innere Anhydridbildung zwischen den beiden Phenolresten stattfindet.

Das Phtaleïn des Brenzkatechins entspricht daher dem Phtaleïn des Phenols, welches bekanntlich auch schwer krystallisirt und ist folgendermassen zu formeliren:



Tetrabenzoyläther des Brenzkatechinphtaleïns.

Da der Acetyläther nicht zum Krystallisiren zu bringen war, wurde der Benzoyläther nach Baumanns[1]) Methode dargestellt.

Ein Theil Phtaleïn wird in ungefähr 40 Theilen 10prozentiger Natronlauge gelöst, dann Benzoylchlorid im Ueberschuss zugesetzt und so lange geschüttelt, bis die Lösung farblos und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist.

Die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei bedeutend, und der Benzoyläther scheidet sich als gelbbraune harzige Masse aus. Diese wird abfiltrirt, mit Wasser

1) Ber. d. d. chem. Ges. 19. 3218.

so lange gewaschen, bis dieses nicht mehr alkalisch reagirt, dann in heissem Alkohol gelöst, woraus der Aether beim Erkalten in feinen schwach gelb gefärbten Nadeln auskrystallisirt. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther erhält man ihn in schönen, kaum gefärbten Nadeln. Der Benzoyläther ist krystallisirt in Alkohol sehr schwer löslich, leicht dagegen in Essigäther.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 201 - 202°.

Die bei 150° getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung:

Berechnet	Gefunden	
für $C_{48}H_{30}O_{10}$	I.	II.
C 75,19 pCt.	75,25 pCt.	75,08 pCt.
H 3,91 „	3,98 „	3,96 „

Da nun der Dibenzoyläther, $C_{34}H_{20}O_7$ nur 0,36 pCt. Kohlenstoff mehr und 0,21 pCt. Wasserstoff weniger enthält, so gibt die Analyse keinen sicheren Aufschluss, ob die Verbindung der Di- oder Tetrabenzoyläther ist.

Es wurde desshalb versucht, die Benzoësäure für sich zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde eine bestimmte Menge des Benzoyläthers mit alkoholischem Kali verseift, mit Wasser verdünnt, der Alkohol unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure verdampft, dann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und die freie Benzoësäure mit Wasserdampf übergetrieben. Im Destillat wurde dann die Benzoësäure mit ein zehntel Normalkalilösung titrirt.

Es gelang jedoch nicht, auf diese Weise übereinstimmende Resultate zu erhalten.

Es wurde nun der Nitrobenzoyläther analog dem gewöhnlichen Benzoyläther mittelst m— Nitrobenzoylchlorid dargestellt. Derselbe krystallisirt aus Alkohol

und Essigäther in farblosen kleinen Krystallen, die leicht eine röthliche Färbung annehmen.

Beim Verbrennen wurden gefunden:

I.	II.
C 60,64 pCt.	60,68 pCt.
H 3,11 „	3,08 „
Berechnet	Berechnet
für Tetra: $C_{48}H_{26}O_{18}N_4$	für Dinitro: $C_{34}H_{18}O_{11}N_2$
C 60,88 pCt.	64,76 pCt.
H 2,74 „	2,85 „

Es ist dadurch erwiesen, dass die fragliche Verbindung der Tetrabenzoyläther ist.

Das durch Verseifen des Benzoyläthers erhaltene Phtaleïn verhält sich genau, wie das direkt aus Phtalsäureanhydrid und Brenzkatechin erhaltene, es konnte ebenfalls nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Monomethyläther des Brenzkatechinphtaleïns.

Das Guajacol verhält sich gegen Phtalsäureanhydrid insofern dem Phenol analog, als es sich auch mit Zinntetrachlorid am besten damit condensiren lässt.

Zur Darstellung des Guajacolphtaleïns erhitzt man 15 gr Phtalsäureanhydrid mit 25 gr Guajacol und 30 gr Zinntetrachlorid im Oelbade auf 110—115°. Die anfangs dünnflüssige rothe Masse wird nach einiger Zeit unter Entweichen von Wasserdämpfen dick und zähe, was bei kleinen Mengen nach 3 bis 4 Stunden eintritt. Die nach dem Erkalten harte, rothviolette Schmelze wird mehrmals mit wenig warmem Wasser gewaschen, um unzersetzte Phtalsäure und überschüssiges Guajacol zu entfernen, alsdann wird sie in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und filtrirt. Das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, scheidet das Phtaleïn in Form einer bräunlichen Masse ab, diese wird abfiltrirt und mehrmals mit warmem Wasser ge-

waschen, bis der Geruch nach Guajacol verschwunden ist. Nach dem Trocknen wird sie in ungefähr der achtfachen Menge Alkohol gelöst, mit Thierkohle versetzt und circa $1^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wird heiss filtrirt, der Alkohol zu zwei Drittel abgedampft und dann mit ungefähr der zehnfachen Menge Wasser versetzt. Hierbei entsteht zunächst eine milchige Trübung und nach einiger Zeit scheidet sich das Phtaleïn in Form von graugelben Flocken ab, die jedoch auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden können.

Dieses Guajacolphtaleïn löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit violetter Farbe, in kalter concentrirter Schwefelsäure mit schön kirschrother Farbe und wird nach dem Verdünnen mit Wasser wieder unverändert abgeschieden, beim Erwärmen der concentrirten Lösung tritt dagegen Zersetzung ein.

In kaltem Wasser ist das Phtaleïn nahezu unlöslich, etwas leichter in kochendem und scheidet sich daraus beim Erkalten wieder in amorphen Flocken ab.

Eine Lösung des Phtaleïns in concentrirter Natronlauge wird beim Kochen mit Zinkstaub leicht reduzirt, die alkalische Lösung des entstandenen Phtalins färbt sich an der Luft durch Oxydation allmählich violett, indem wieder das Phtaleïn entsteht.

Acetylverbindung.

Ein Theil Guajacolphtaleïn wird mit fünf Theilen Essigsäureanhydrid während 8—10 Stunden im Oelbade auf 150—160° erhitzt, das überschüssige Essigsäureanhydrid dann durch Abdampfen mit Alkohol verjagt, wobei die Acetylverbindung als dickes bräunliches Oel zurückbleibt, welches ebenfalls nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Benzoylverbindung.

Wird analog der des Brenzkatechinphtaleïns durch Schütteln der alkalischen Lösung mit überschüssigem Benzoylchlorid dargestellt.

Die ausgeschiedene Benzoylverbindung wird in heissem absoluten Alkohol gelöst, woraus sie sich beim Erkalten und langsamen Verdunsten des Alkohols als gelbes krystallinisches Pulver abscheidet. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Verbindung in schwachgelblichen, kleinen, würfelförmigen Krystallen erhalten.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Berechnet für Dibenzoyläther $C_{36}H_{26}O_8$	Gefunden I.	Gefunden II.
C 73,72 pCt.	73,59 pCt.	73,56 pCt.
H 4,43 „	4,92 „	4,55 „

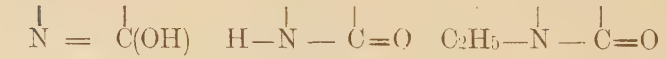
Der Benzoyläther wird von concentrirter Natronlauge erst nach längerem Kochen verseift, leicht dagegen von alkoholischem Kali besonders beim Erwärmen.

Das Phtaleïn des Guajacols zeigt also in jeder Beziehung ein dem Brenzkatechinphtaleïn analoges Verhalten.

Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phloroglucin und Resorcin.

Einleitung.

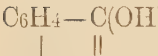
Professor v. Baeyer[1]) zeigte zuerst bei seiner Untersuchung über die Verbindungen der Indigogruppe, dass Isatin und Indoxyl befähigt sind, in isomere Verbindungen überzugehen. Ferner bewies er, dass diese isomere Verbindungen nur in ihren Derivaten beständig sind, in freiem Zustande dagegen von selbst wieder in die ursprüngliche Form zurückkehren. Diese Unbeständigkeit im freien Zustande ist auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome zurückzuführen, da eine Ersetzung derselben durch irgend eine andere Gruppe Stabilität hervorruft. Der unbeständigen oder labilen Form legte er die Bezeichnung »Pseudo« bei und stellte vom Isatin und Indoxyl folgende Formeln auf, wobei zu bemerken ist, dass also die Pseudoform nur in ihren Derivaten existenzfähig ist.



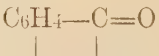
Isatin. Stabile Form.

Pseudoisatin. Labile Form.

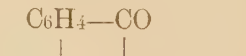
Aethylpseudoisatin. Existenzfähiges Substitutionsprodukt der labilen Form.



Indoxyl.



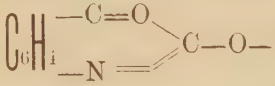
Pseudoindoxyl.



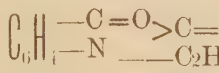
Benzylidenpseudoindoxyl.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 16. 2188.

Zur Stabilmachung des Pseudoisatins genügt eine einwerthige Gruppe, zu der des Pseudoindoxils ist dagegen eine zweiwerthige erforderlich. Die Richtigkeit dieser beiden Formeln wird durch eine Reihe von isomeren Verbindungen sowohl des Isatins wie des Indoxyls bestätigt. So existiren vom Isatin zwei verschiedene Aetherderivate. Lässt man auf Isatinsilber Aethyljodid einwirken, so entsteht der eigentliche Aether des Isatins,



wie aus seinen Reaktionen hervorgeht. Derselbe löst sich in Alkalien unter Verseifung von Salzen des Isatins und der Isatinsäure, aus welchen durch Säuren wieder Isatin abgeschieden wird. Das isomere Aethylpseudoisatin, in welchem die Aethylgruppe am Stickstoff sitzt, ist aus Aethylpseudoisatinäthyloxim erhalten worden. Dasselbe verhält sich infolge seiner andren Constitution wesentlich verschieden von dem eigentlichen Aether des Isatins. In Alkalien löst es sich ebenfalls leicht mit gelber Farbe zu Salzen der Aethylisatinsäure, aus welchen durch Säuren wieder Aethylpseudoisatin abgeschieden wird. Demselben kommt daher folgende Constitutionsformel zu:

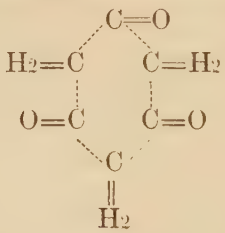


Die Aethylgruppe im Aethylpseudoisatin ist sehr fest gebunden und wird selbst durch Kochen mit Salzsäure nicht abgespalten, während das isomere Aethylisatin sehr leicht verseift wird.

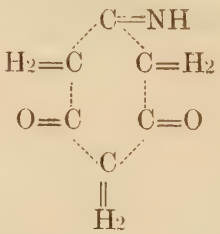
Solche Körper, die eine derartige Atomumlagerung erleiden können, sind ziemlich viele bekannt, besonders unter den aromatischen Verbindungen.

So hat Professor v. Baeyer bewiesen, dass Phloroglucin zu tautomeren Umlagerungen in hohem Grade disponirt ist. Das Phloroglucin oder Metatrioxybenzol verhält sich zwar in seinen meisten Reaktionen wie ein Phenol, es löst sich mit Leichtigkeit in Natronlauge und das entstandene Natronsalz giebt mit Jodäthyl den Aethyläther des tertiären Phloroglucins, $C_6H_3(OC_2H_5)_3$ woraus hervorgeht, dass das Natrium den Wasserstoff der Hydroxylgruppen ersetzt und nicht wie z. B. bei den β-Diketonen den Wasserstoff der CH_2 Gruppe.

Andererseits verhält es sich wie ein Keton, wonach es als Triketohexamethylen aufzufassen wäre:



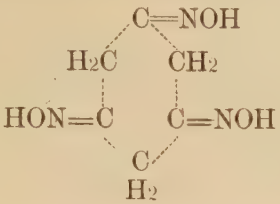
So verbindet es sich mit Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Phloramin, welchem wahrscheinlich folgende Formel zukommt,



während andere Phenole, wie z. B. Pyrogallussäure, Resorcin etc. mit Ammoniak nur einfache Additionsprodukte ohne Wasseraustritt geben.

Ferner verbindet es sich nach den Angaben von

Professor v. Baeyer[1]) mit 3 Molekülen Hydroxylamin zu dem gut krystallisirenden Trioxim, welchem unzweifelhaft folgende Formel zukommt



Diese beiden Verbindungen sprechen für die ketonartige Form des Phloroglucins, jedoch war es bisher nicht gelungen durch Einwirkung von Phenylhydrazin eine dem Trioxim entsprechende Verbindung zu erhalten, während doch alle Ketone mit Phenylhydrazin ganz charakteristische Verbindungen geben.

Ich habe es daher auf Anregung von Herrn Professor v. Baeyer unternommen, die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phloroglucin einem erneuten Studium zu unterwerfen und es gelang mir auch nachzuweisen, dass sich das Phloroglucin dem Phenylhydrazin gegenüber wie ein Keton verhalten kann.

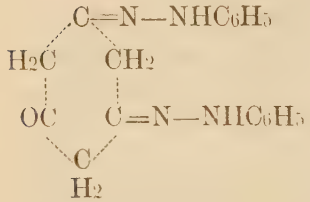
Durch Einwirkung von drei Molekülen Phenylhydrazin auf eine concentrirte alkoholische Lösung von einem Molekül Phloroglucin erhielt ich einen krystallisirten Körper, welchen ich zuerst für die gesuchte Verbindung hielt; allein eine nähere Untersuchung überzeugte mich bald, dass diese Verbindung nur ein Additionsprodukt von einem Molekül Phloroglucin mit drei Molekülen Phenylhydrazin war, was deutlich daraus hervorgeht, dass diese Verbindung schon durch kalte verdünnte Natronlauge leicht in seine Bestandtheile zerlegt wird. Meine Bemühungen waren nun darauf gerichtet, ein Condensationsprodukt mit Phenyl-

1) Berichte d. d. chem. Ges. 19. 159.

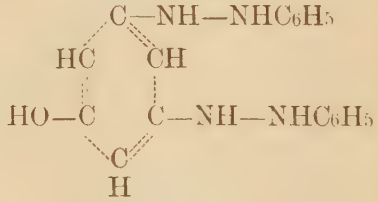
hydrazin zu erhalten. Nach vielen erfolglosen Versuchen gelang es mir schliesslich, die gesuchte Verbindung zu erhalten.

Ueberlässt man nämlich das Additionsprodukt mit wenig Alkohol übergossen sich selbst, so wird es allmählich ganz flüssig und nach einiger Zeit krystallisirt eine neue Verbindung aus, welche man durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht rein erhält. Die Analyse dieser Verbindung ergab, dass es ein Condensationsprodukt von einem Molekül Phloroglucin mit zwei Molekülen Phenylhydrazin unter Austritt von zwei Molekülen Wasser war. Für eine derartige Verbindung sind nun zwei Constitutionsformeln möglich, wie die folgenden Schema zeigen sollen.

I.

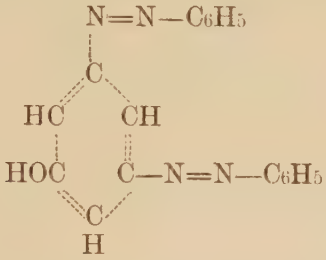


II.



Um nun zu entscheiden, welche Formel der erhaltenen Verbindung zukommt, stellte ich den Benzoyläther dar. Wie aus der Formel I ersichtlich, konnte höchstens ein Tribenzoyläther entstehen, während nach der Formel II ein Pentabenzoyläther entstehen kann. Durch Einwirkung von überschüssigem Benzoylchlorid auf die in Natronlauge gelöste Verbindung erhielt ich einen Pentabenzoyläther, wodurch also erwiesen ist, dass der Verbindung die Formel II zukommt. Wenn nun die angenommene Formel II die richtige ist, dann musste sich die Verbindung durch Oxydation in eine Azoverbindung überführen lassen. Auch diese Reaktion gelang mir.

Löst man die Hydrazinverbindung in Alkohol und setzt alkoholische Eisenchloridlösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelroth und auf Wasserzusatz scheidet sich die entstandene Azoverbindung in Form von rothbraunen Flocken ab, welche man durch Umkrystallisiren aus Chloroform leicht rein erhält. Dieser Azoverbindung kommt desshalb folgende Constitutionsformel zu:



Dieselbe löst sich beim Erwärmen in verdünnter Natronlauge, beim Erkalten scheidet sich dann das Natronsalz in goldglänzenden Blättchen aus. Behandelt man die alkalische Lösung mit Benzoylchlorid, so entsteht der Monobenzoyläther, welcher in verdünnter Natronlauge unlöslich ist. Durch die Bildung eines Natronsalzes und Monobenzoyläthers ist weiterhin bewiesen, dass in der Verbindung noch eine freie Hydroxylgruppe vorhanden ist.

Betrachtet man nun das Verhalten des Phloroglucins gegenüber dem Phenylhydrazin, so findet man, dass es sich zuerst wie ein tertiärer Ring verhält, ähnlich wie z. B. Resorcin, beim Stehen tritt dann tautomere Umlagerung ein und es entsteht ein secundärer Ring, welcher sich mit 2 Molekülen Phenylhydrazin zu einem Hydrazon condensirt. Sind jedoch zwei Moleküle Phenylhydrazin eingetreten, so verliert die Verbindung die Fähigkeit, in die sekundäre Form überzugehen (vielleicht in Folge der grösseren Basicität

der entstandenen Verbindung) und es wird der tertiäre Ring wieder zurückgebildet, indem die Hydrazonverbindung in eine Hydrazinverbindung übergeht. Bliebe das Phloroglucin, nachdem zwei Moleküle Phenylhydrazin eingetreten sind, noch in der secundären Form bestehen, so wäre nicht einzusehen, wesshalb nicht ebenso drei Moleküle Phenylhydrazin eintreten können, wie dies beim Hydroxylamin der Fall ist.

Aus diesem Verhalten zu Phenylhydrazin ergiebt sich, dass die beständige oder stabile Form die tertiäre ist, während die secundäre die labile oder Pseudoform darstellt.

Der Grund, wesshalb das Phloroglucin so leicht tautomere Umlagerung erfährt, wird wohl darin zu suchen sein, dass durch die gleichmässige Vertheilung der Hydroxylgruppen eine Lockerung im Benzolring entsteht, andererseits auch darin, dass bei der Umlagerung immer ein rein tertiärer oder ein rein secundärer Ring entsteht, welche, nach der von Professor v. Baeyer ausgesprochenen Ansicht, beständiger sind, als die gemischten Ringe.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Resorcin wurde nur eine salzartige Verbindung erhalten, welche sich durch grosses Krystallisationsvermögen auszeichnete, jedoch konnte hier ein Condensationsprodukt nicht erhalten werden, wodurch bewiesen ist, dass das Resorcin nicht im Stande ist, sich tautomer umzulagern.

Experimenteller Theil.

Salzartige Verbindung des Phenylhydrazins mit Phloroglucin.

Reibt man ein Molekül Phloroglucin mit drei Molekülen Phenylhydrazin zusammen, so wird die anfangs weiche Masse nach einiger Zeit unter kaum merklicher Wärmeentwickelung fest. Durch Auflösen der pulverförmigen Masse in Alkohol oder Aether erhält man die Verbindung nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in schwach gelblich gefärbten krystallinischen Warzen. Besser und leichter rein erhält man diese Verbindung durch Auflösen von Phloroglucin in wenig absoluten Alkohol und Hinzufügen von drei Molekülen Phenylhydrazin, nach 24stündigem Stehen in einem verschlossenen und vor Licht geschützten Glase scheidet sie sich in warzenförmigen Krystallen aus. Dieselben werden auf ein Filter gebracht, gut abgesaugt und mit kaltem Benzol so lange gewaschen, bis der Geruch nach Phenylhydrazin verschwunden ist. Man erhält so die Verbindung nach dem Trocknen auf Thonteller in farb- und geruchlosem Zustande. Sie schmilzt zwischen 78—83°. Bei der Analyse der im Vacuumexsiccator getrockneten Substanz wurden gefunden:

	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_3(OH)_3 + 3\,C_6H_5NH{\cdot}NH_2$		I.	II.
	C 64,0 pCt.	64,14 pCt.	—
	H 6,66 „	6,69 „	—
	N 18,66 „	—	18,68 pCt.

Dieses Additionsprodukt ist nicht beständig, sondern zersetzt sich bald unter Braunfärbung. Die Analyse muss mit Bleichromat ausgeführt werden, da durch Mischen mit Kupferoxyd Zersetzung eintritt.

Dass diese Substanz wirklich nur eine salzartige Verbindung ist, beweist ihr Verhalten gegen Natronlauge, indem dadurch in der Kälte schon Phenylhydrazin abgespalten wird. Dieser Körper entspricht demnach dem Anilinphenolat und ähnlichen Verbindungen. Bemerkenswerth ist dabei, dass es Mylius[1]) zwar gelang, Anilinverbindungen mit Hydrochinon, Brenzkatechin und Pyrogallussäure herzustellen, aber nicht mit Resorcin, welches sich, wie weiter unten gezeigt werden wird, mit grösster Leichtigkeit mit Phenylhydrazin zu einem Salz verbindet.

1. 3. 5. Disphenylhydrazophenol.[2])

Behandelt man Phloroglucin in der Kälte oder in der Wärme in saurer Lösung mit Phenylhydrazin, so erhält man immer nur harzartige Condensationsprodukte. Dagegen gelingt die Bildung eines dem Trioxim entsprechenden Körpers bei Anwendung von freiem Phenylhydrazin, wobei nur zu bemerken ist, dass die Reaktion nicht weiter als bis zum Eintritt von zwei Molekülen Phenylhydrazin vorschreitet.

Uebergiesst man das trockene Additionsprodukt mit wenig absoluten Alkohol oder lässt das Gemisch von Phloroglucin, Phenylhydrazin und Alkohol, welches zur Darstellung der salzartigen Verbindung dient, in einem gut verschlossenen Glase bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen, so lösen sich die Krystalle des Salzes allmählich wieder ganz auf, besonders wenn

1) Berichte d. d. chem. Ges. 19. 1002.

2) Der Name ist nach Analogie der Disazoverbindung gebildet.

man die Masse bisweilen mit einem Glasstabe gut durcheinander rührt, zu gleicher Zeit färbt sich die Flüssigkeit dunkelorange bis braun. Nach vier- bis sechstägigem Stehen beginnt eine Abscheidung von harten prismatischen Krystallen, welche auf ein Filter gebracht, gut abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen werden. Um sie vollständig von dem hartnäckig anhaftenden Phenylhydrazin zu befreien, krystallisirt man sie am besten einigemal aus heissem Toluol um, woraus sie in zu Warzen vereinigten Nadeln krystallisiren. Aus der alkoholischen Mutterlauge lassen sich noch weitere Mengen gewinnen, wenn man den Alkohol im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure theilweise abdunsten lässt. Erwärmung ist jedoch zu vermeiden, da man sonst ein dickes, schwarzbraunes Oel erhält, welches nicht mehr krystallisirt. Die zweimal aus Toluol umkrystallisirte Verbindung stellt farb- und geruchlose Nadeln dar, welche zwischen 143—144° schmelzen.

Bei der Analyse gab die im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz:

	I.	II.	III.
C	—	—	70,54 pCt.
H	—	—	6,21 „
N	18,46 pCt.	18,5 pCt.	—

Diese Zahlen stimmen für eine Verbindung mit zwei Molekülen Phenylhydrazin, welche durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser entsteht:

$$C_6H_6O_3 + 2\,C_6H_8N_2 = C_{18}H_{18}N_4O + 2\,H_2O$$

Berechnet

C 70,58 pCt. H 5,88 pCt. N 18,3 pCt.

Diese Verbindung ist ganz beständig und färbt sich erst nach längerem Liegen an der Luft schwach gelblich. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, ebenso in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe.

In Mineralsäuren löst sie sich mit rothgelber Farbe, die beim Erhitzen unter völliger Zersetzung der Substanz schmutzigbraun wird. Es wurde nun versucht, ein drittes Molekül Phenylhydrazin einzuführen. Zu diesem Zwecke wurde die Verbindung in wenig heissem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten noch zwei Moleküle Phenylhydrazin zugesetzt und dann in einem verschlossenen Glase bei Seite gesetzt. Nach einiger Zeit krystallisirte jedoch wieder dieselbe Verbindung aus, wie aus der Schmelzpunktbestimmung und der Analyse hervorging. Auch beim direkten Erwärmen der Verbindung mit Phenylhydrazin gelang es nicht, die gesuchte Verbindung zu erhalten.

Pentabenzoylverbindung.

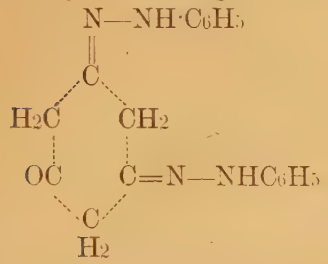
Zu deren Darstellung löst man die Disphenylhydrazoverbindung in 10 prozentiger Natronlauge, fügt Benzoylchlorid im Ueberschuss hinzu und schüttelt so lange tüchtig um, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Hierbei scheidet sich die Benzoylverbindung in gelben, etwas harzigen Massen ab. Diese werden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr alkalisch reagirt, dann in absolutem Alkohol gelöst, mit wenig Thierkohle versetzt und am Rückflusskühler einige Zeit gekocht. Hierauf wird heiss filtrirt, beim Erkalten und langsamen Abdunsten des Alkohols scheidet sich die Benzoylverbindung in langgestreckten Prismen aus. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie in vollkommen weissen, wohlausgebildeten Prismen. Dieselben schmelzen bei 176°.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

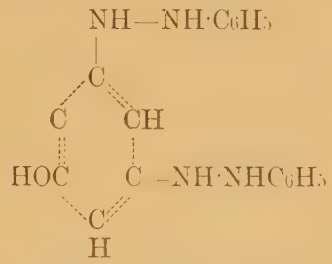
Berechnet	Gefunden	
für $C_{53}H_{38}O_6N_4$	I.	II.
N 6,78 pCt.	7,14 pCt.	6,99 pCt.

Diese Verbindung ist krystallisirt in Alkohol ziemlich schwer löslich, in Wasser und verdünnter Natronlauge unlöslich und wird erst nach längerem Kochen mit concentrirter Natronlauge verseift.

Aus der Entstehung einer Pentabenzoylverbindung geht hervor, dass bei der Condensation des Phenylhydrazins mit Phloroglucin das ursprünglich gebildete Hydrazon eine Umlagerung in eine Hydrazinverbindung des Phenols erleidet, weil erstere höchstens eine Tribenzoylverbindung liefern könnte:



Disphenylhydrazon des Phloroglucins.



Disphenylhydrazophenol.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht wird durch die Ueberführung des Dishydrazins in eine Disazoverbindung geliefert.

1. 3. 5. Disphenylazophenol.

Löst man einen Theil des Disphenylhydrazophenols in ungefähr der zehnfachen Menge Alkohol und setzt dann alkoholische Eisenchloridlösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit momentan dunkel rothbraun. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man während einiger Minuten ganz gelinde und verdünnt dann sofort mit viel Wasser. Hiebei scheidet sich die Azoverbindung in rothbraunen Flocken ab, welche man am besten durch mehrmaliges Extrahiren mit Aether der Flüssigkeit entzieht. Nach dem Verdunsten des

Aethers bleibt die Azoverbindung als rothbraune spröde krystallinische Kruste zurück. Beim Umkrystallisiren aus heissem Chloroform scheidet sich die Verbindung beim ganz langsamen Abdunsten des Lösungsmittels in schönen, rothen, stumpfen Nadeln ab, welche im reflektirten Lichte stahlblau erscheinen.

Mitunter scheidet sich die Azoverbindung aus der ätherischen Lösung mit einer harzigen Verunreinigung ab, besonders wenn man die Eisenchloridlösung in ziemlicher concentrirter Lösung lange in der Wärme darauf einwirken liess. Die Reinigung gelingt jedoch leicht mittels des Natronsalzes.

Man löst die harzige Masse in heisser verdünnter Natronlauge, worin sie vollständig mit rothbrauner Farbe löslich ist, kühlt dann rasch ab, wodurch sich das Natronsalz in prachtvollen goldglänzenden Blättchen abscheidet. Durch Zersetzen dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure ist dann die Azoverbindung leicht rein zu erhalten. Dieselbe schmilzt zwischen 176—177°.

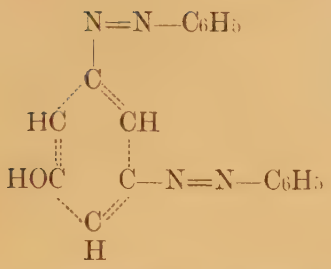
Die Analyse ergibt folgende Zahlen:

Berechnet	Gefunden	
für $C_{18}H_{14}N_4O$	I.	II.
C 17,54 pCt.	71,31 pCt.	—
H 4,63 „	4,94 „	—
N 18,63 „	—	18,51 pCt.

Die Azoverbindung ist in Alkohol und Aether leicht, in Chloroform etwas schwerer löslich. In verdünnter Natronlauge löst sie sich beim Kochen, beim Abkühlen scheidet sich dann das Natronsalz, wie oben schon erwähnt, in goldglänzenden Blättchen ab.

Dieses Natronsalz ist ziemlich unbeständig und wird durch Behandeln mit Wasser schon zersetzt.

Dieser Azoverbindung kommt unzweifelhaft die Formel:



zu, womit auch die Existenz eines Natronsalzes, sowie die Bildung einer Monobenzoylverbindung im Einklang steht.

Benzoyläther der Azoverbindung.

Zu dessen Darstellung geht man am besten vom Natronsalz aus.

Man löst dieses in verdünnter Natronlauge, setzt Benzoylchlorid im Ueberschuss hinzu und schüttelt tüchtig um. Hiebei scheidet sich der Benzoyläther pulverförmig ab.

Derselbe ist in Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Essigäther. Aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther scheidet er sich beim langsamen Verdunsten als sandiges rothbraunes Krystallpulver ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Chloroform erhält man ihn in rothen feinen federartigen Nadeln. Dieselben fangen bei 138° zusammenzusintern und schmelzen dann zwischen 148—150°. Zur Analyse wurde die Substanz zuvor im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Berechnet		Gefunden	
für $C_{25}H_{18}N_4O_2$		I.	II.
C	73,89 pCt.	73,70 pCt.	—
H	4,43 „	4,63 „	—
N	13,79 „	—	13,71 pCt.

Der Benzoyläther ist in verdünnter Natronlauge unlöslich, beim Kochen mit concentrirter wird er allmählich gelöst, indem er zugleich verseift wird.

Betrachtet man nun an der Hand der beschriebenen Thatsachen die Vorgänge, welche sich bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phloroglucin abspielen, so ergibt sich, wie in der Einleitung schon kurz erwähnt, folgendes.

Zunächst verhält sich das Phloroglucin wie ein Phenol, indem es ähnlich wie das Resorcin, eine salzartige Verbindung liefert. Beim Stehen erleidet es indessen eine tautomere Umlagerung, infolge deren sich successive ein und zwei Moleküle Phenylhydrazin damit verbinden. Bliebe nun das Phloroglucin auch nach der Verbindung mit dem letzteren in der Ketonform bestehen, so wäre kein Grund vorhanden, wesshalb nicht eine dem Trioxim entsprechende Verbindung mit drei Molekülen Phenylhydrazin entstehen kann. Man muss daher annehmen, dass von dem Augenblick ab, wo zwei Moleküle Phenylhydrazin aufgenommen worden sind, die Fähigkeit des Phloroglucins aufhört, in der Ketonform zu existiren, wodurch selbstverständlich die Aufnahme eines dritten Phenylhydrazinmoleküles unmöglich wird.

Salzartige Verbindung des Resorcins mit Phenylhydrazin.

Reibt man ein Molekül fein pulverisirtes Resorcin mit zwei Molekülen Phenylhydrazin zusammen, so wird die anfangs weiche, teigartige Masse nach kurzer Zeit unter bedeutender Wärmeentwickelung vollständig hart, so dass man sie leicht pulverisiren kann. Löst man das Pulver in heissem Benzol, worin es leicht löslich ist, so krystallisirt beim Erkalten die Verbin-

dung in feinen Nadeln aus. Dieselben werden sofort auf ein Filter gebracht, gut abgesaugt und mit wenig kaltem Benzol gewaschen, bis der Geruch nach Phenylhydrazin verschwunden ist. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Benzol erhält man die Verbindung als feine, weisse, atlasglänzende Nadeln, welche bei 76° schmelzen.

Die im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden		
für $C_6H_4(OH)_2 + 2C_6H_5NHNH_2$		I.	II.	III.
C	66,25 pCt.	66,11 pCt.	—	—
H	6,74 „	6,85 „	—	—
N	17,17 „	—	17,58 pCt.	17,35 pCt.

Die gleiche Verbindung erhält man auch durch Auflösen von einem Molekül Resorcin in wenig Alkohol uud Zusatz von zwei Molekülen Phenylhydrazin; nach einigem Stehen scheiden sich dann feine Nadeln aus, welche denselben Schmelzpunkt haben und bei der Analyse auch dieselben Zahlen geben, wie die auf die erstere Art gewonnene Verbindung. Der Körper ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Natronlauge wird er unter Abscheidung von Phenylhydrazin augenblicklich zersetzt, auch Wasser scheint in dieser Weise spaltend zu wirken. Der Luft und dem Licht ausgesetzt, ist er unbeständig, indem er sich bald gelb, dann braun färbt und schliesslich zu einer zähen braunen Masse zerfliesst.

Bei dieser Zersetzung entweicht Stickstoff und Ammoniak und die zurückbleibende schwarzbraune Masse riecht stark nach Benzol.

Die Substanz hält sich also nur im Vacuumexsiccator unverändert. Die Analyse muss mit Bleichromat ausgeführt werden, da durch Mischen mit Kupferoxyd schon Zersetzung eintritt und Ammoniak abgespalten

wird, wodurch natürlich fehlerhafte Resultate erzielt würden.

Lässt man eine wässerige Lösung von einem Molekül Resorcin mit zwei Molekülen Phenylhydrazin und zwei Molekülen Essigsäure in einem gutverschlossenen Glase vor Licht geschützt bei einer Temperatur von 4 bis 5° stehen, so färbt sich die Flüssigkeit bald dunkelorange und scheidet nach sechs- bis achttägigem Stehen eine braune Masse ab, zu gleicher Zeit tritt eine Gasentwickelung auf, da beim Oeffnen der Stopfen mit Gewalt herausgeschleudert wird.

Es scheint, dass hier dieselbe Zersetzung vor sich geht, wie bei der krystallisirten Verbindung beim Liegen an der Luft.

Eine alkoholische Lösung der Verbindung bleibt jedoch unverändert und ohne sich merklich dunkler zu färben.

Die Bildung eines einfachen Condensationsproduktes wie es das Phloroglucin liefert, konnte demnach beim Resorcin nicht konstatirt werden.